

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 18970

(13) С1

(46) 2015.02.28

(51) МПК

С 04В 35/14 (2006.01)

С 04В 35/66 (2006.01)

С 04В 38/00 (2006.01)

(54)

ОГНЕУПОРНЫЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

(21) Номер заявки: а 20121207

(22) 2012.08.16

(43) 2014.04.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Дятлова Евгения Михай-
ловна; Подболотов Кирилл Борисо-
вич; Саранцев Вадим Владими-
рович; Какошко Елена Станисла-
вовна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государствен-
ный технологический университет"
(ВУ)

(56) RU 2263648 C2, 2005.

KZ 20318 A4, 2008.

BY 13229 C1, 2010.

SU 1122639 A1, 1984.

UA 96550 C2, 2011.

(57)

Огнеупорный керамический материал, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты, содержащей шунгит и пудру алюминиевую, **отличающийся** тем, что шихта дополнительно содержит фторидную добавку, выбранную из группы, включающей AlF_3 , Na_3AlF_6 и Na_2SiF_6 , при следующем соотношении компонен-
тов, мас. %:

шунгит молотый	70-90
пудра алюминиевая	10-30
фторидная добавка сверх 100 %	1-3.

Изобретение относится к керамической технологии, а именно к области создания вы-
сокоогнеупорных материалов и изделий из них, и может быть использовано в таких от-
раслях промышленности, как энергетическая, химическая, нефтеперерабатывающая,
металлургическая, машиностроительная и других.

Известны и широко используются в различных областях промышленности алюмоси-
ликатные, в том числе высокоглиноземистые, в частности муллитовые и муллитокорундо-
вые, огнеупорные материалы, получаемые спеканием огнеупорной глины и технического
глинозема (для синтеза муллита) [1].

Однако их физико-механические и теплофизические характеристики недостаточно
высоки для работы во многих агрессивных и высокотемпературных средах, а именно из-за
невысоких показателей механической прочности и термостойкости происходит их разру-
шение при циклических температурных нагрузках.

Известен муллитовый материал для производства огнеупорных изделий, содержащий
муллит состава $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и полученный экзотермическим синтезом (методом саморас-
пространяющегося высокотемпературного синтеза, сокращенно СВС-процессе) исходной
смеси, включающей диоксид кремния и алюминий с раствором жидкого стекла при сле-

дующем составе исходной смеси, мас. %: диоксид кремния - 70-80; алюминий - 20-30 и 30-50 %-ный раствор жидкого стекла, % от массы шихты - 16-18 [2].

В способе получения образцов указанного материала исходная шихта содержит диоксид кремния и алюминий, а для приготовления шликерной массы используют водный раствор жидкого стекла, который добавляют в шихту. Сформованную и вспученную заготовку нагревают в печи до температуры инициирования СВС-реакции 700-800 °С с последующим синтезом муллита 1400-1700 °С.

Недостатком указанного состава является его высокая стоимость, связанная с использованием кварцевого песка высокой марки С 070-1, предназначенного для стекольной промышленности, а также большого количества дорогостоящего порошкообразного алюминия.

Кроме этого, высокое содержание раствора жидкого стекла значительно снижает огнеупорность и температуру эксплуатации материала.

Известен огнеупорный муллитовый материал [3], включающий муллит состава $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, полученный экзотермическим синтезом исходной шихты, содержащей в качестве диоксида кремния золу-унос ТЭЦ - 74-85; алюминий - 12-18; глину - 3-5; 20 %-ный раствор жидкого стекла, % от массы смеси - 10-15. Указанный муллитовый материал для шликерного покрытия может дополнительно содержать тетрафторборат калия в количестве 2-3 % от массы исходной смеси. Соотношение компонентов исходной смеси обеспечивает получение огнеупорного материала с содержанием в нем 65-68 % муллита.

Получение известного материала включает приготовление шликерного состава путем смешивания шихты, содержащей золу-унос ТЭЦ, алюминий и глину с жидким стеклом, формование, сушку (обезвоживание) шликерного состава и нагрев до СВС-реакции 700-800 °С с последующим синтезом муллита при 1300-1600 °С. Получают материал с плотностью 1300-1600 кг/м³, теплопроводностью при 20 °С 0,5-0,9 Вт/мК, прочностью при сжатии 4-15 МПа. Рекомендуемая температура применения данного материала 1300-1600 °С.

К недостаткам известного материала относятся малая механическая прочность при сжатии при высокой плотности материала и недостаточно высокая температура применения.

Известен также огнеупорный керамический материал, полученный из минеральной основы в виде спека экзотермической реакцией между компонентами исходной шихты, состоящей из кварцевого песка, алюминиевой пудры и сажи при следующем их соотношении, мас. %: кварцевый песок - 40-60, алюминиевая пудра - 30-40, сажа - 10-20, при этом, при необходимости, в шихту дополнительно вводят не более 5 мас. % бентонита, измельчают спек, формуют изделие полусухим или изостатическим прессованием и обжигают при 1200 °С.

Материал имеет плотность 2050-2190 кг/м³, пористость 29,4-32,8 %, теплопроводность (400 °С) 0,82-0,85 Вт/м·К, температурный коэффициент линейного расширения (20-800 °С) $(5,3-5,6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, прочность при сжатии 61-65 МПа. Температура применения известного материала - до 1800 °С.

Недостатками известного способа получения материала являются высокое содержание в исходной шихте искусственных компонентов - алюминиевой пудры и сажи, а также двухстадийность его получения: собственно СВС-материала, измельчение спека и получение из него керамических изделий с повторным обжигом, что связано с большими энергозатратами.

Наиболее близким по достигаемому результату к предлагаемому изобретению является огнеупорный вспененный углеродсодержащий материал, принятый за прототип [5], полученный экзотермической реакцией при 1400-1700 °С, протекающей в объеме отвержденного пористого материала, созданного вспениванием и отверждением шликерного состава, приготовленного из молотой шихты с газообразователем - мелкодисперсным кристаллическим кремнием, смешанного с жидким стеклом, при следующих массовых

соотношениях компонентов в шликерном составе: жидкое стекло:кремний (3-6):1 и шихта:жидкое стекло (1,0-1,5):1. Шихта содержит компоненты в следующем соотношении, мас.ч.: минеральный наполнитель - 45-53, прокаленный шунгит - 15-22, порошок алюминия - 10-15. В качестве минерального наполнителя используют кварцевый песок, кварцит, перлит, вермикулит, шамот, диас, цемент, золу-унос, шлаки. Материал имеет плотность 260-650 кг/м³, пористость 60-81 %, предел прочности при сжатии 6,4-22,3 МПа, теплопроводность при 20 °С 0,08-0,18 Вт/м·К, обладает стойкостью в окислительной среде. Огнеупорность известного материала - 1300-1700 °С, температура применения - 1100-1600 °С.

К недостаткам известного материала относятся небольшая плотность, высокая пористость и малая механическая прочность материала, что ограничивает его область применения, т.е. может использоваться в основном как легкий теплоизоляционный огнеупорный материал. Кроме того, природный шунгит подвергается обжигу, что требует дополнительных энергозатрат.

Задачей заявляемого изобретения является создание огнеупорного СВС-материала, обладающего высокими эксплуатационными характеристиками, а именно высокой механической прочностью при сжатии при значительной пористости материала, и имеющего высокую температуру эксплуатации.

Решение поставленной задачи достигается тем, что огнеупорный керамический материал, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты, содержащей шунгит и пудру алюминиевую, отличающийся тем, что шихта дополнительно содержит фторидную добавку, выбранную из группы, включающей AlF_3 , Na_3AlF_6 , Na_2SiF_6 , при следующем соотношении компонентов, мас. %: шунгит молотый - 70-90; пудра алюминиевая - 10-30; фторидная добавка (сверх 100 %) - 1-3.

Отличительной особенностью предлагаемого огнеупорного керамического материала является исключение из состава шихты для его получения минерального наполнителя, а также газообразователя - мелкодисперсного кристаллического кремния, смешанного с жидким стеклом. Основой состава шихты является шунгитовая порода Зажогинского месторождения (Республика Карелия) - природный композит, структура которого характеризуется равномерным распределением высокодисперсных кристаллических силикатных частиц в аморфной углеродной матрице. В этом минерале содержится необходимое количество кварца и углерода для обеспечения процесса СВС в системе $\text{Al-SiO}_2\text{-C}$ без дополнительного введения кремнезема и углеродсодержащих компонентов. В качестве восстановителя оксидов, входящих в шунгит, для осуществления СВС используется порошок алюминия в виде пудры алюминиевой при вышеуказанном соотношении компонентов, что позволяет решить техническую задачу изобретения. Кроме этого, также отличительной особенностью является введение в шихту (сверх 100 %) фторидной добавки из ряда AlF_3 , Na_3AlF_6 , Na_2SiF_6 в количестве 1-3 %, активизирующей процесс синтеза и спекания исходной шихтовой смеси.

Входящий в состав шунгитовой породы углерод обладает аморфной структурой, устойчивой против графитации, характеризуется высокой реакционной способностью в термических процессах, высокими сорбционными и каталитическими свойствами, электропроводностью и химической стойкостью. Он обладает высокой активностью в окислительно-восстановительных реакциях. Вследствие исключительно развитого контакта между активным углеродом и силикатами при нагреве шунгитовой породы активно протекают реакции восстановления кремнезема до металлического кремния $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$ и карбида кремния $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$. Реакции эти в шунгите осуществляются более энергично, с меньшими энергозатратами, чем в традиционной шихте на основе кремнезема и кокса. Благодаря этому шунгитовая порода является эффективным сырьем в производстве литейного чугуна, ферросплавов, карбида кремния, в процессе удаления жидких шлаков из нагревательных колодцев и при выплавке элементарного фосфора [6].

В шунгитовой породе большая площадь контакта между углеродной и минеральными компонентами предопределяет возможность осуществления между ними разнообразных твердофазных реакций, позволяющих путем изменения внешних условий реализовать различные направления модификации этого углерод-минерального природного композита.

Шунгит обладает способностью активно взаимодействовать с любой средой, реализуя при этом свои высокие окислительно-восстановительные, обменные, сорбционные, адгезионные и каталитические свойства.

Предлагаемый способ получения изделия из огнеупорного керамического материала осуществляют следующим образом.

В качестве основных сырьевых материалов используют молотый шунгит Зажогинского месторождения с удельной поверхностью $100 \text{ см}^2/\text{г}$ и пудру алюминиевую марки ПАП-2 ГОСТ 5494-95.

Минерал шунгит Зажогинского месторождения имеет следующий химический состав, мас. %: 57,0 % SiO_2 , 29,0 % C, 0,2 % TiO_2 , 4,0 % Al_2O_3 , 2,5 % FeO, 1,2 % MgO, 0,3 % CaO, 0,2 % Na_2O , 1,5 % K_2O , 1,2 % S и 4,2 % H_2O (связанная вода в кристаллической решетке).

Сырьевая смесь готовится путем смешения в сухом виде предварительно отвешенного на весах определенного количества исходных сырьевых компонентов. Процесс смешения производится до получения однородной смеси, которую затем просеивают через сито с размерами ячейки 0,5 мм для повышения однородности.

Формование образцов осуществляют методом сухого изостатического прессования (СИП). Отпрессованные образцы высушиваются в термощкафу при температуре 120°C до полного удаления влаги. Во избежание растрескивания образцов в процессе сушки из-за быстрого повышения давления водяного пара в порах отпрессованного образца и превышения этим давлением его предела прочности предусматривается медленный подъем температуры от 20°C до максимальной.

Для устранения напряжений, связанных с резким подъемом температуры, приводящих к растрескиванию и разрушению образцов, а также для удаления остатков влаги и легковыгорающих примесей, которые оказывают аналогичное влияние из-за выделения паров и газов, был осуществлен предварительный прогрев образцов до температуры 350°C . Высушенные образцы устанавливают в холодную печь и нагревают до заданной температуры со скоростью $4-5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Далее опытные образцы переставляют в специальные электропечи типа СНОЛ и подвергают контролируемому нагреву до температуры инициирования волны СВС-горения $700-850^\circ\text{C}$. Из основ СВС-процессов, в которых установлено и доказано, что началом процесса считается плавление одной из компонент, а в нашем случае это плавление тонкодисперсного порошка алюминия (температура плавления алюминия $T_{\text{mAl}} = 660^\circ\text{C}$), определена минимальная температура начала синтеза - 700°C .

Температурный режим нагрева и СВС-процесса контролируется с помощью термопар, одна из которых (ХА-термопара) помещается вблизи образца, а другая (ВР-термопара) заделывается внутрь образца на глубину 5 мм. Момент инициирования СВС-реакции сопровождается появлением на термограмме температурного пика, для предлагаемого материала максимальные температуры в волне горения составляют $1700-1800^\circ\text{C}$.

Содержание шунгитового углерода в системе обеспечивает полное связывание его с кремнием, образующимся при восстановлении кремнезема алюминием. При таком содержании углерода и увеличении количества алюминия происходит более полное восстановление кремнезема с образованием кремния и оксида алюминия (корунда); в свою очередь кремний образует при реакции с углеродом карбид кремния.

Изобретение поясняется следующими примерами композиций.

Пример 1.

Огнеупорный керамический СВС-материал, изготовленный путем смешения исходной смеси, содержащей, мас. %: 70 шунгита молотого, 30 пудры алюминиевой и 1,0 фторидной добавки из ряда AlF_3 , Na_3AlF_6 , Na_2SiF_6 (сверх 100 %) (состав композиции 1).

Пример 2.

Огнеупорный керамический СВС-материал, изготовленный путем смешения исходной смеси, содержащей, мас. %: 80 шунгита молотого, 20 пудры алюминиевой и 2,0 фторидной добавки из ряда AlF_3 , Na_3AlF_6 , Na_2SiF_6 (сверх 100 %) (состав композиции 2).

Пример 3.

Огнеупорный керамический СВС-материал, изготовленный путем смешения исходной смеси, содержащей, мас. %: 90 шунгита молотого, 10 пудры алюминиевой и 3,0 фторидной добавки из ряда AlF_3 , Na_3AlF_6 , Na_2SiF_6 (сверх 100 %) (состав композиции 3).

По значениям температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) в интервале температур (20-400) °С синтезированные СВС-материалы занимают промежуточные позиции между соответствующими его показателями для корундовой ($8,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) и карбидкремниевой керамики ($5,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$).

В таблице приведены составы композиций и сравнительные свойства предлагаемого материала и материала-прототипа после СВС.

Составы композиций и основные свойства материалов после СВС

Наименование компонентов и свойств	Составы композиций и показатели			Прототип [5]
	1	2	3	
Шихта				
Шунгит	70	80	90	15-22
Алюминиевая пудра	30	20	10	10-15
Фторидная добавка (сверх 100 %)	1	2	3	-
Песок кварцевый	-	-	-	40-50
Глина	-	-	-	10-15
Потрландцемент	-	-	-	5-10
Зола-унос	-	-	-	10-40
Жидкое стекло	-	-	-	90-55
Мелкодисперсный кристаллический кремний	-	-	-	8-45
Плотность, кг/м ³	2280	2220	1750	260-650
Пористость открытая, %	25	28	38	60-81
Предел прочности при сжатии, МПа	90	75	40	6,4-22,3
Теплопроводность (400 °С), Вт/мК	0,78	0,8	0,86	0,08-0,18
Температурный коэффициент линейного расширения (20-400 °С), α·10 ⁶ К ⁻¹	6,17	7,06	8,2	-
Огнеупорность, °С	1700	1700	1600	1300-1700
Температура применения, °С	до 1800	до 1800	до 1800	1100-1600

Синтезированные керамические СВС-материалы из порошковых смесей составов № 1 и 2 имеют нанокристаллическую структуру с размерами зерен 40-80 нм. Микроструктура материалов неравномерно пористая с размерами пор 100-300 мкм; поры имеют вытянутую форму. В структуре материала из порошковой смеси состава № 1 имеются участки, состоящие из микроскопических нитей и волокон в виде однослойных трубочек, диаметр которых не превышает нескольких нанометров, а длина составляет от одного до нескольких микрон. Фазовый состав образца из порошковой смеси состава № 1 представлен корундом, диоксидом кремния, свободным кремнеземом, карбидом кремния и гематитом.

Преобладающим структурным мотивом СВС-материала из порошковой смеси состава № 2 является линейный, при этом длина линейных агрегатов-цепочек варьируется от трех-пяти звеньев до нескольких десятков. Фрагменты цепочек переплетаются, образуя дендритоподобные структуры, располагаются параллельными рядами, сворачиваются в круглые или эллипсоидальные кольца и т.д. Вероятными причинами подобного рода структурирования могут служить природа шунгитовых глобул, сворачивающихся из цепочечных молекул углеводородов в клубки, и влияние электроповерхностных сил. Фазовый состав образца из порошковой смеси состава № 2 представлен фуллеритом, корундом, кремнеземом и углеродом.

Заявляемый материал благодаря своей структуре и фазовому составу по пределу прочности при сжатии в 4,0-6,2 раза выше материала прототипа. При этом материал имеет верхний температурный предел применения 1800 °С.

Огнеупорный керамический СВС-материал, полученный по предлагаемому способу, может быть использован в различных областях (металлургической и химической промышленности, энергетического машиностроения, строительной индустрии, нефтеперерабатывающей промышленности и др.) в качестве конструкционного материала при создании деталей, работающих при высоких температурах и в агрессивных средах, для футеровки высокотемпературных печей и индукторов.

Источники информации:

1. Технология огнеупоров / Под ред. К.К. Стрелова. - М.: Metallurgia, 1988.-С. 296-307.
2. А.с. СССР 2101263, МПК⁷ С 04В 35/66, 41/87, 1998.
3. А.с. СССР 2213073, МПК⁷ С 04В 35/185, 35/65, 41/87, 2003.
4. Патент РБ 10358, МПК (2006) С 04В 35/66, С 04В 35/65, С 04В 38/02, 2008.
5. Патент RU 2263648 С2, МПК⁷ С 04В 38/02, 38/10, 35/16, 2005.
6. Филиппов М.М. Шунгиты Карелии: термины и определения // Геология и полезные ископаемые Карелии. - Петрозаводск. - 2001. - Вып. 4.